



(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) 【公開番号】 特開 2000-280341 (P2000-280341A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication 2000 - 280341(P2000 - 280341A)

(43) 【公開日】 平成 12 年 10 月 10 日 (2000. 10. 10)

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 2000 October 10 day (2000.10.10)

(54) 【発明の名称】 熱可塑性液晶ポリマーフィルムおよびその改質方法

(54) [Title of Invention] THERMOPLASTICITY LIQUID CRYSTAL POLYMER FILM AND ITS REFORMING METHOD

(51) 【国際特許分類第 7 版】 B29C 59/02

(51) [International Patent Classification 7th Edition] B29C 5

C08J 7/00 CFD

9/02 C08J 7/00 CFD

301

301 // B29K 67:00

B29K 67:00

B29L 7:00

C08L 67:00

B29L 7:00

C08L 67:00

【FI】 B29C 59/02 B C08J 7/00 CFD Z 301

[FI] B29C 59/02 B C08J 7/00 CFD Z 301

【審査請求】 未請求

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】 5

[Number of Claims] 5

【出願形態】 OL

[Form of Application] OL

【全頁数】 10

[Number of Pages in Document] 10

(21) 【出願番号】 特願平 11-88828

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 11 - 88828

(22) 【出願日】 平成 11 年 3 月 30 日 (1999. 3. 30)

(22) [Application Date] 1999 March 30 days (1999.3.30)

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 000001085

[Applicant Code] 000001085

【氏名又は名称】 株式会社クラレ

[Name] KURARAY CO. LTD. (DB 69-053-6750)

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1621 番地

[Address] Okayama Prefecture Kurashiki City Sakadzu 1621

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】 津高 健一

[Name] Tsudaka Kenichi

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1621 番地 株式会社クラレ内

[Address] Inside of Okayama Prefecture Kurashiki City Sakadzu 1621 Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750)

(72) 【発明者】

【氏名】 佐藤 敏昭

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

(74) 【代理人】

【識別番号】 1 0 0 0 8 7 9 4 1

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉本 修司

【テーマコード（参考）】 4F0734F209

【Fターム（参考）】 4F073 AA01 BA23 BB01 GA01 GA11
4F209 AA24B AC07 AF01 AG01 AG05 PA04 PB02 PC05 P
(57) 【要約】

【課題】 熱可塑性液晶ポリマーに由来する各種の優れた特性を備え、しかも接着剤に対する高い接着力を有する熱可塑性液晶ポリマーフィルムおよびカバレイフィルムを提供する。

【解決手段】 フィルム長手方向の分子配向度SORが1.03から1.15の範囲の熱可塑性液晶ポリマーフィルムと、表面の最大粗さ (R_{max} ; JIS B0601) が1~3 μm の範囲にある金属箔とを用い、これら熱可塑性液晶ポリマーフィルムと金属箔を加熱ロール間で圧着させて積層体とする第1工程と、この積層体を熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点以上に加熱した金属ロールを用いて5~20 Kg/cm^2 の圧力で改質処理する第2工程と、積層体から金属箔を剥離する第3工程とを備えた、改質された熱可塑性液晶ポリマーフィルムを得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フィルム長手方向の分子配向度SORが1.03から1.15の範囲の熱可塑性液晶ポリマーフィルムと、表面の最大粗さ (R_{max} ; JIS B0601) が1~3 μm の範囲にある金属箔とを、加熱ロール間で圧着させて積層体とする第1工程と、

この積層体を熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点以上に加熱したロールを用いて5~20 Kg/cm^2 の圧力で改質処理する第2工程と、

(72) [Inventor]

[Name] Sato Toshiaki

[Address] Inside of Okayama Prefecture Kurashiki City Sakadzi
162 1 Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Applicant Code] 100087941

[Patent Attorney]

[Name] SUGIMOTO SHUJI

[Theme Code (Reference)] 4F0734F209

(57) [Abstract]

[Problem] It has various are superior characteristic which derive in thermoplasticity liquid crystal polymer, it offersthe thermoplasticity liquid crystal polymer film and overlay film which possess high adhesion strength where furthermore it confronts adhesive.

[Means of Solution] Pressure bonding doing these thermoplasticity liquid crystal polymer film and metal foil between heated roll molecular orientation SOR of film longitudinal direction making use of with thermoplasticity liquid crystal polymer film of range of 1.03 to 1.15 and the metal foil which to range of 1 to 3 μm has maximum roughness (R_{max} ; JIS B0601) of surface, the 1st step which it makes laminate. Making use of metal roll which heats this laminate to melting point or higher of the thermoplasticity liquid crystal polymer film with pressure of 5 to 20 kg/cm^2 reforming 2nd step which is done. From laminate metal foil thermoplasticity liquid crystal polymer film which had with 3rd step which peels off, is improved is obtained

[Claim(s)]

[Claim 1] Molecular orientation SOR of film longitudinal direction thermoplasticity liquid crystal polymer film of range of 1.03 to 1.15 and metal foil which has maximum roughness (R_{max} ; JIS B0601) of surface range of 1 to 3 μm , pressure bonding making between heated roll, 1st step which is made laminate.

Making use of roll which heats this laminate to melting point or higher of the thermoplasticity liquid crystal polymer film with pressure of 5 to 20 kg/cm^2 reforming 2nd step which is done.

積層体から金属箔を剥離する第3工程と、

を備えた熱可塑性液晶ポリマーフィルムの改質方法。

【請求項2】 フィルム長手方向の分子配向度SORが1.03から1.15の範囲の熱可塑性液晶ポリマーフィルムと、表面の最大粗さ (R_{max} ; JIS B0601) が1~3 μm の範囲にある金属箔とを、加熱ロール間で圧着させて積層体とする第1工程と、

この積層体を熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点以上の温度とした加熱炉中で無加圧状態で加熱して改質処理する第2工程と、

積層体から金属箔を剥離する第3工程と、

を備えた熱可塑性液晶ポリマーフィルムの改質方法。

【請求項3】 請求項1または2において、

前記金属箔が、

(a) 脂肪酸モノエステルを30重量%以下、(b) C_{12} ~ C_{18} アルキル亜リン酸エステルを10重量%以下含有する圧延鉱物油を、表面に0.3~1.8 mg/m^2 の範囲で塗布した圧延アルミ箔であることを特徴とする熱可塑性液晶ポリマーフィルムの改質方法。

【請求項4】 請求項1、2または3により得られる熱可塑性液晶ポリマーフィルム。

【請求項5】 請求項4で得られる熱可塑性液晶ポリマーフィルムに接着剤を塗布してなるカバーレイフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光学的異方性の溶融相を形成し得る熱可塑性ポリマー（以下、熱可塑性液晶ポリマーと称する）からなるフィルム（以下、熱可塑性液晶ポリマーフィルムと称する）の改質方法と、この改質された熱可塑性液晶ポリマーフィルムおよび当該フィルムに接着剤を塗布してなるカバーレイフィルムに関する。さらに詳しくは、本発明による熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、その素材に由来する各種の優れた特性の他に、接着剤に対する接着力にも優れているので、回路基板材料などとして有用であり、また回路基板の配線

3rd step which metal foil peels off from laminate.

Reforming method of thermoplasticity liquid crystal polymer film which it has.

[Claim 2] Molecular orientation SOR of film longitudinal direction thermoplasticity liquid crystal polymer film of range of 1.03 to 1.15 and metal foil which has maximum roughness (R_{max} ; JIS B0601) of surface range of 1 to 3 μm , pressure bonding making between heated roll, 1st step which is made laminate.

In furnace which is made temperature of melting point or higher of thermoplasticity liquid crystal polymer film heating this laminate with unpressurized state, reforming 2nd step which is done.

3rd step which metal foil peels off from laminate.

Reforming method of thermoplasticity liquid crystal polymer film which it has.

[Claim 3] In Claim 1 or 2,

Aforementioned metal foil,

(A) Aliphatic acid monoester rolling mineral oil which 30 wt% or less and (b) C_{12} to C_{18} alkyl phosphite ester 10 wt% or less is contained, reforming method of thermoplasticity liquid crystal polymer film which designates that it is a rolling aluminum foil which was applied to surface in range of 0.3 to 1.8 mg/m^2 as feature.

[Claim 4] Thermoplasticity liquid crystal polymer film which is acquired by Claim 1 and 2 or 3.

[Claim 5] Applying adhesive to thermoplasticity liquid crystal polymer film which is acquired with Claim 4, the overlay film which becomes.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention improvement method of film (Below, it names thermoplasticity liquid crystal polymer film.) which consists of thermoplastic polymer (Below, it names thermoplasticity liquid crystal polymer.) which can form melt phase of optical anisotropy and, this applying adhesive to the thermoplasticity liquid crystal polymer film and this said film which are improved, regards overlay film which becomes. Furthermore because as for details as for thermoplasticity liquid crystal polymer film due to this invention, to other than various are superior characteristic

保護用のカバーレイフィルムとしても有用である。

【0002】

【従来の技術】エレクトロニクス分野における回路基板には、導電性の金属箔とフィルムまたはシート状の電気絶縁材からなる金属箔積層体が原材料として用いられる。かかる金属箔積層体には、2つの金属箔の間に電気絶縁材が挟み込まれた形態の両面金属箔積層体と、1つの金属箔と電気絶縁材が接合された形態の片面金属箔積層体の2形態がある。このような金属箔積層体から回路基板を得るためには、金属箔を化学的にエッチングして配線回路を形成する方法が一般的である。しかし、エッチングによって形成された配線回路である金属箔表面は酸化され易いので、その上を覆うように保護層が設けられ、この保護層を通常、カバーコート、カバーフィルム、またはカバーレイフィルムと称している。この保護層の形態は熱硬化樹脂を回路パターン上に直接コートしたものの、光硬化樹脂を回路パターン上に直接コートしたもの、電気絶縁フィルムを回路パターン上に熱接着したもの、および電気絶縁フィルムを接着剤で回路パターン上に接着したものなどが知られている。このとき、回路基板の電気絶縁材と同じ材料からなる電気絶縁フィルムに熱硬化性接着剤を塗布した構成のカバーレイフィルムを用い、これを回路パターン上に熱接着する方法が、配線の形状を平坦にできるので、最も多く用いられる。

【0003】以上の回路基板などに絶縁材として用いる熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、通常押出成形により製造されるが、熔融状態でダイから押し出すときにポリマー分子が押出方向に著しく配向し、機械軸方向である長手方向（以下、MD方向と称す）と機械軸に直角な幅方向（以下、TD方向と称す）との引張弾性率や機械的強度および熱膨張係数等の物性値が著しく異なり、いわゆる異方性フィルムとなる。例えばTダイを用いて押し出したフィルムは、MD方向の機械的強度は著しく高いが、TD方向の機械的強度は弱く、さらにMD方向に沿って引き裂け易いので、そのままでは実用に供し得ない。

【0004】また、配向し易い性質のため、ポリマー分子の層が厚さ方向に積み重なった状態になる。この状態ではフィルム表面から層状に剥離（以下、層内剥離と称

which derive in material, it is superior even in adhesion strength for adhesive, it is useful as the circuit board material, etc it is useful in addition as overlay film for metallization protection of circuit board.

[0002]

[Prior Art] Metal foil of electrical conductivity and metal foil laminate which consists of electrical insulator offilm or sheet condition it is used for circuit board in electronics field, as raw material. There is a both surfaces metal foil laminate of shape where electrical insulator was put between between the 2 metal foil and a metal foil of one and a 2 shape of one surface metal foil laminate of the shape where electrical insulator is connected in this metal foil laminate. In order to obtain circuit board from this kind of metal foil laminate, etching doing the metal foil in chemical, method which forms wiring circuit is general. But, because metal foil surface which is a wiring circuit which is formed by etching is easy to be done oxidation, in order to cover on that, protective layer is provided, usually, names this protective layer cover coating, cover film or overlay film. As for shape of this protective layer thermosetting resin those which coating are made directly on circuit pattern. photocuring resin those which coating are made directly on circuit pattern. electrical insulation film on circuit pattern hot-melt adhesion those which are done. And those etc which it glues on circuit pattern with adhesive have been known electrical insulation film. Because this on circuit pattern method which hot-melt adhesion is done, can designate shape of wiring as flat this time, as electrical insulator of circuit board making use of overlay film of constitution which applied the thermosetting adhesive to electrical insulation film which consists of same material, it is mainly used.

[0003] Thermoplasticity liquid crystal polymer film which it uses for circuit board etc above as insulator is produced by extrusion molding usually, but when pushing out from the die with molten state, polymer molecule to be considerable orientation does in the extrusion direction, machine direction which is a machine axis direction (Below, it names MD direction.) with orthogonal transverse direction (Below, it names TD direction.) with the tensile modulus and mechanical strength and thermal expansion coefficient or other property value differ considerably in machine axis, become so-called anisotropy film. extrusion it is making use of for example T-die as for film, as for the mechanical strength of MD direction considerably it is high, but mechanical strength of TD direction to be weak, because tear furthermore alongside MD direction it is easy, it cannot offer to utility that way.

[0004] In addition, because of property which orientation it is easy to do, layer of polymer molecule stacks in thickness direction and becomes state which is piled up. Because with this

する場合がある) し易いので、接着剤に対する接着力が低下する。しかも、押出成形された熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、上記各種の問題に加えて、通常使用される熱硬化性接着剤との親和性が悪くて接着力が低くなるので、実用性を著しく損なう。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】そこで、フィルムの接着剤に対する接着力を向上させるために、フィルム表面に凹凸を付与して粗面化し、接着表面積を増やす方法が試みられている。例えば、特開平6-206254号公報には、前述の層内剥離に関連して発生する耐摩耗性を改良するために、特定条件下で凹部を付与することが提案されているが、この方法によっては接着剤に対する十分な接着力が得られない。また、微粉末をフィルム表面に打ち付けてフィルム表面に打ち傷を付ける一般的なサンドブラスト法による粗面化も試みたが、やはり接着剤に対する十分な接着力は得られなかった。

【0006】さらに、フィルムの表面特性を改良する方法として、コロナ照射処理、電子ビーム照射処理、化学薬品で表面をエッチングするなどの方法があるが、これらによっても、熱可塑性液晶ポリマーフィルムは耐電磁波性や耐薬品性に優れていて化学的に安定であるので、フィルム表面の改質効果は認められない。

【0007】また、特開平6-177520号公報には、熱可塑性液晶ポリマーフィルムに特定の種類および組成からなる接着剤を塗布して難燃性のカバーレイフィルムとすることが提案されている。これによれば、熱可塑性液晶ポリマーフィルムに由来する優れた電気的特性を有するカバーレイフィルムが得られる。しかし、このカバーレイフィルムは、接着剤と回路基板の電気絶縁材との間の接着力は十分であるが、カバーレイフィルムを構成する熱可塑性液晶ポリマーフィルムと接着剤との間の接着力は、フィルム表面の特性が改良されていないために、小さいままである。

【0008】そこで本発明者等は、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの接着剤に対する接着力を向上させるために研究を行ったところ、次のことを見出した。つまり、特定範囲の分子配向度SORをもつ熱可塑性液晶ポリマーフィルムと、特定範囲の表面粗さをもつ金属箔とを用い、これらを熱圧着して積層体とし、これに特定の条件下

state from film surface exfoliation (Below, there are times when it names intralayer exfoliation.) it is easy to do in layer, adhesion strength for adhesive decreases. Furthermore, as for thermoplasticity liquid crystal polymer film which extrusion molding is done, affinity of the thermosetting adhesive which usually is used being bad in addition to the above-mentioned various problem, because adhesion strength becomes low, the practicality is impaired considerably.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention] Then, in order to improve, granting relief to film surface, surface roughening it does adhesion strength for adhesive of film, method which increases adhered surface product is tried. In order to improve abrasion resistance which occurs pertaining to aforementioned intralayer exfoliation, it is proposed to for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 206254 disclosure, that the recessed part is granted under certain conditions, but sufficient adhesion strength for adhesive depending upon this method is not acquired. In addition, inside attaching fine powder to film surface, you tried also the surface roughening due to general sandblasting method which attaches bruise to the film surface, but it could not acquire sufficient adhesion strength after all for the adhesive.

[0006] Furthermore, there is a or other method which surface etching is done with corona illumination, electron beam illumination treatment and chemical as method which improves surface characteristic of the film, but with these, because, thermoplasticity liquid crystal polymer film being superior in resistance electromagnetic wave characteristic, and chemical resistance is chemically stable, improved effect of film surface is not recognized.

[0007] In addition, applying specific types and adhesive which consist of composition to thermoplasticity liquid crystal polymer film, what it makes overlay film of flame resistance is proposed to Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 177520 disclosure. According to this, derives overlay film which possesses electrical property which is superior is acquired in thermoplasticity liquid crystal polymer film. But, as for this overlay film, as for adhesion strength with adhesive and electrical insulator of circuit board it is a fully, but adhesion strength with thermoplasticity liquid crystal polymer film and adhesive which form overlay film is, because characteristic of film surface is not improved, small way.

[0008] This inventor etc adhesion strength for adhesive of the thermoplasticity liquid crystal polymer film when it researched in order to improve, discovered following then. In other words, thermobonding doing these making use of with thermoplasticity liquid crystal polymer film which has molecular orientation SOR of certain range and metal foil which has surface roughness

で熱処理を施し改質した後、金属箔を剥離すれば、異方性が解消され、しかも接着剤に対する接着力が高い熱可塑性液晶ポリマーフィルムが得られる。また、熱可塑性液晶ポリマーフィルムを使用することにより、これに由来する、(1) 耐熱性であること、(2) 低吸湿性であること、(3) 熱寸法安定性に優れていること、(4) 湿度寸法安定性に優れていること、(5) 高周波特性に優れていること、(6) 低温でもしなやかであること、(7) 耐射線性に優れていることなどの特長を十分に発揮できる。

【0009】そこで、本発明の目的は、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの接着剤に対する接着力を向上させる改質方法を提供することにある。また、他の目的は、熱可塑性液晶ポリマーに由来する各種の優れた特性を備え、しかも異方性が解消され、かつ接着剤に対する高い接着力を有する熱可塑性液晶ポリマーフィルムおよびそのカバーレイフィルムとしての用途を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、第1の発明は、フィルム長手方向の分子配向度SORが1.03～1.15の範囲の熱可塑性液晶ポリマーフィルムと、表面の最大粗さ(R_{max}; JIS B0601)が1～3 μmの範囲にある金属箔とを、加熱ロール間で圧着させて積層体とする第1工程と、この積層体を熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点以上に加熱したロールを用いて5～20 kg/cm²の圧力で改質処理する第2工程と、積層体から金属箔を剥離する第3工程とを備えた、改質された熱可塑性液晶ポリマーフィルムを得る方法に関する。上記第2工程においては、第1工程で得られた積層体の金属箔側に加熱金属ロールを接触させることにより、上記フィルムにおける金属箔との接着面側を確実に改質処理するのが好ましい。

【0011】また、第2の発明は、第1発明の第1工程を終了した後、第2工程として、積層体を熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点以上の温度とした加熱炉中で無加圧状態で加熱処理し、第3工程で、積層体から金属箔を剥離することにより、改質された熱可塑性液晶ポリマーフィルムを得る方法に関する。

【0012】上記の各発明によれば、熱可塑性液晶ポリ

of the certain range, it makes laminate, in this administers heat treatment under the specific condition and after if improving, it exfoliates metal foil, the anisotropy is cancelled, furthermore thermoplasticity liquid crystal polymer film where adhesion strength for the adhesive is high is acquired. In addition, it derives in this by using thermoplasticity liquid crystal polymer film, it is a (1) heat resistance, it is a (2) low moisture absorption, it is superior in (3) heat distortion stability, it is superior in the (4) humidity dimensional stability, it is superior in (5) high frequency characteristic, thing or other feature which is soft even with (6) low temperature, is superior in (7) resistance ray characteristic can be shown in satisfactory.

[0009] Then, object of this invention adhesion strength for adhesive of thermoplasticity liquid crystal polymer film is to offer reforming method which improves. In addition, it is to offer application as thermoplasticity liquid crystal polymer film and its overlay film which possess high adhesion strength where other object has various are superior characteristic which derive in thermoplasticity liquid crystal polymer, furthermore anisotropy is cancelled, at same time confronts adhesive.

[0010]

[Means to Solve the Problems] In order to achieve above-mentioned object, as for first invention, the molecular orientation SOR of film longitudinal direction thermoplasticity liquid crystal polymer film of range of 1.03 to 1.15 and metal foil which has maximum roughness (R_{max}; JIS B0601) of surface range of 1 to 3 μm, pressure bonding making between heated roll, 1st step which is made laminate. Making use of roll which heats this laminate to melting point or higher of the thermoplasticity liquid crystal polymer film with pressure of 5 to 20 kg/cm² reforming 2nd step which is done. From laminate metal foil it regards method which obtains thermoplasticity liquid crystal polymer film which had with 3rd step which peels off, is improved. Regarding above-mentioned 2nd step, adhering surface side of metal foil in the hot metal roll above-mentioned film on metal foil side of laminate which is acquired with 1st step by contacting, securely reforming it is undesirable to do.

[0011] In addition, second you invent, after ending 1st step of first invention, the laminate in furnace which is made temperature of melting point or higher of the thermoplasticity liquid crystal polymer film with unpressurized state heat treatment, with 3rd step, metal foil you regard the method which obtains thermoplasticity liquid crystal polymer film which is improved by thing which peels off, from laminate as 2nd step.

[0012] According to above-mentioned each invention, it has va

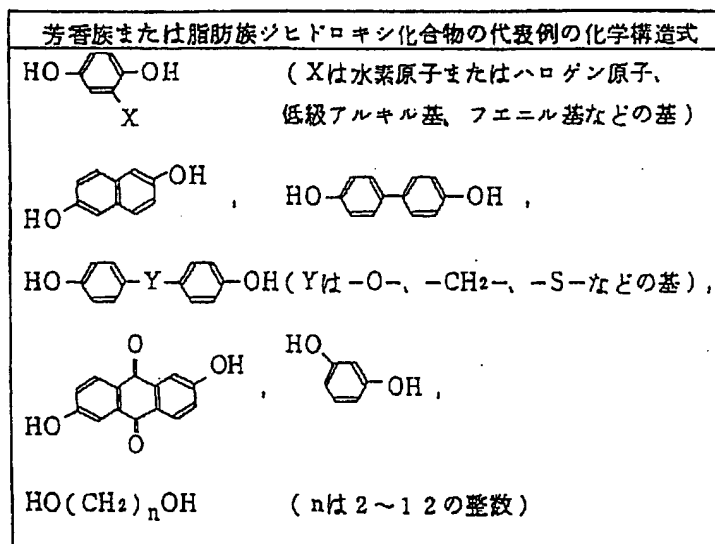
マーに由来する各種の優れた特性を備え、しかも異方性が解消され、かつ接着剤に対する接着性に優れた熱可塑性液晶ポリマーフィルムが得られる。

【0013】上記の各発明に使用される熱可塑性液晶ポリマーフィルムの原料は、特に限定されるものではないが、その具体例として、以下に例示する(1)から(4)に分類される化合物とその誘導体から導かれる公知のサーモトロピック液晶ポリエステルおよびサーモトロピック液晶ポリエステルアミドを挙げることができる。但し、光学的に異方性の溶融相を形成し得るポリマーを得るためには、各々の原料化合物の組み合わせには適当な範囲があることは言うまでもない。

【0014】(1) 芳香族または脂肪族ジヒドロキシ化合物(代表例は表1参照)

【0015】

【表1】



【0016】(2) 芳香族または脂肪族ジカルボン酸(代表例は表2参照)

【0017】

rious aresuperior characteristic which derive in thermoplasticity liquid crystal polymer, furthermore anisotropy is cancelled, thermoplasticity liquid crystal polymer film which is superior in adhesion strength at same time for adhesive is acquired.

[0013] Starting material of thermoplasticity liquid crystal polymer film which is used for above-mentioned each invention is not something which especially is limited. As embodiment, thermotropic liquid crystal polyester and thermotropic liquid crystal polyester amide of public knowledge which is led from the compound and its derivative which from (1) which is illustrated below are classified into (4) can be listed. However, in order to obtain polymer which can form melt phase of the anisotropy in optical, there is a suitable range in combination of each starting material compound.

[0014] (1) Aromatic or aliphatic dihydroxy compound (As for representative example Table 1 reference)

[0015]

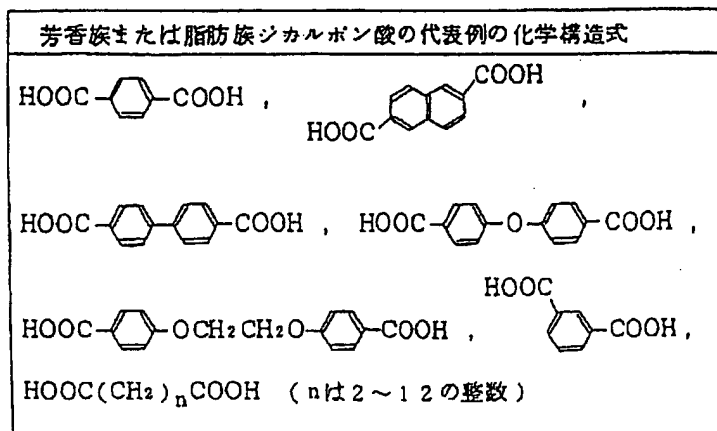
[Table 1]

[0016] (2) Aromatic or aliphatic dicarboxylic acid (As for representative example Table 2 reference)

[0017]

【表 2】

[Table 2]



【0018】 (3) 芳香族ヒドロキシカルボン酸 (代表例は表3参照)

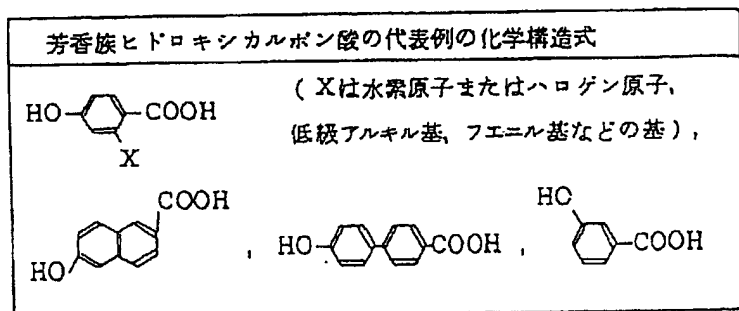
[0018] (3) Aromatic hydroxycarboxylic acid (As for representative example Table 3 reference)

【0019】

[0019]

【表 3】

[Table 3]



【0020】 (4) 芳香族ジアミン、芳香族ヒドロキシアミンまたは芳香族アミノカルボン酸 (代表例は表4参照)

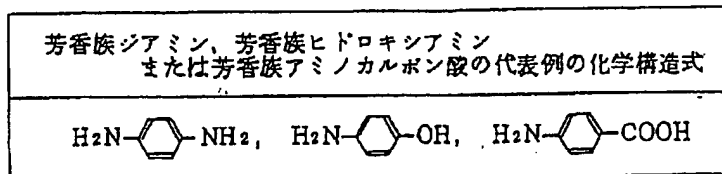
[0020] (4) Aromatic-diamine, aromatic hydroxylamine or aromatic amino carboxylic acid (As for representative example Table 4 reference)

【0021】

[0021]

【表 4】

[Table 4]



【0022】 これらの原料化合物から得られる熱可塑性

[0022] Copolymer (a) to (e) which possesses structural unit whi

液晶ポリマーの代表例として、表5に示す構造単位を有する共重合体 (a) ~ (e) を挙げるができる。

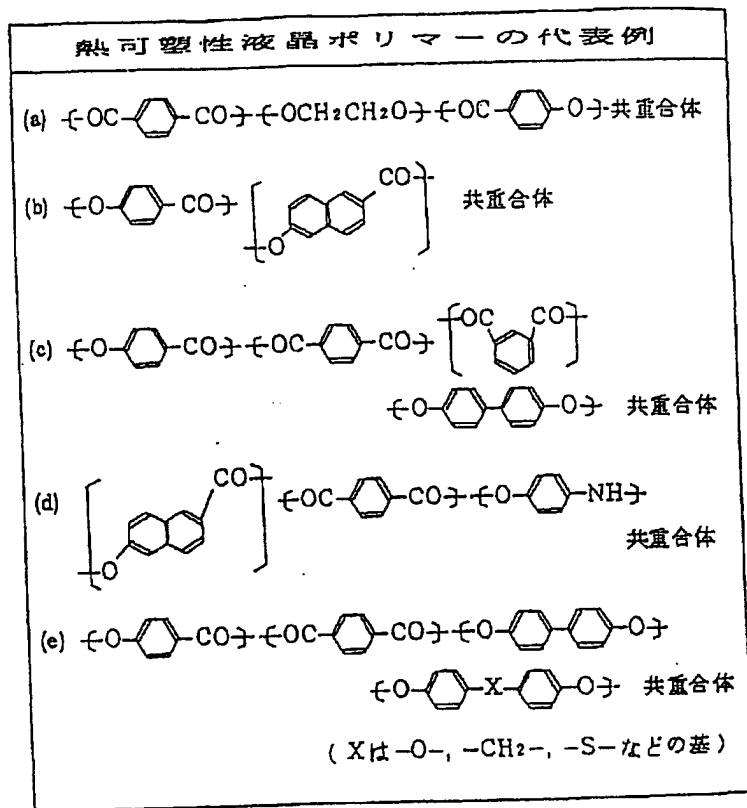
【0023】

【表5】

ch is shown in Table 5 as therepresentative example of thermoplasticity liquid crystal polymer which is acquired from these starting material compound, can be listed.

[0023]

[Table 5]



【0024】また、本発明に使用される熱可塑性液晶ポリマーは、フィルムに所望の耐熱性と加工性を与える目的においては、約200~約400℃の範囲内、とりわけ約250~約350℃の範囲内に融点を有するものが好ましいが、フィルム製造の容易さの点からは、比較的低い融点を有するものが好ましい。したがって、より高い耐熱性や融点が必要な場合には、一旦得られたフィルムを加熱処理することによって、所望の耐熱性や融点にまで高める。加熱処理の条件の一例を説明すれば、一旦得られたフィルムの融点が283℃の場合でも、260℃で5時間加熱すれば、融点は320℃になる。

【0025】本発明に使用される熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、上記のポリマーを押出成形して得られる。このとき、任意の押出成形法を使用できるが、周知のT

[0024] In addition, as for thermoplasticity liquid crystal polymer which is used for this invention, insiderrange of approximately 200 to approximately 400 °C, those which especially possess melting point inside range of approximately 250 to approximately 350 °C are desirable regarding object which gives thedesired heat resistance and fabricability to film, but, those which possess therelatively low melting point are desirable from point of ease of the film production. Therefore, when a higher heat resistance and melting point are necessary, it raises tothe desired heat resistance and melting point by heat treatment doing film which is acquiredonce. If one example of condition of heat treatment is explained, if even with when the melting point of film which is acquired once is 283 °C, 5 hoursit heats with 260 °C, melting point becomes 320 °C.

[0025] Thermoplasticity liquid crystal polymer film which is used for this invention is acquired, extrusion molding doing theabove-mentioned polymer. This time, optional extrusion

ダイ製膜延伸法、ラミネート体延伸法、インフレーション法等が工業的に有利である。特にインフレーション法では、MD方向だけでなく、これと直交するTD方向にも応力が加えられて、MD方向とTD方向における機械的性質および熱的性質のバランスのとれたフィルムが得られる。

【0026】上記の熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、フィルム長手方向の分子配向度SORを1.03～1.15の範囲とすることが必要である。この熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、上記MD方向とTD方向における機械的性質および熱的性質のバランスが良好であり、実用性が高いだけでなく、得られるフィルムの寸法安定性を良好にする利点がある。

【0027】ここで、分子配向度SOR (Segment Orientation Ratio) とは、分子を構成するセグメントについての分子配向の度合いを与える指標をいい、従来のMOR (Molecular Orientation Ratio) とは異なり、物体の厚さを考慮した値である。この分子配向度SORは、以下のように算出される。

【0028】まず、周知のマイクロ波分子配向度測定機を用い、そのマイクロ波共振導波管中に熱可塑性液晶ポリマーフィルムを、フィルム面がマイクロ波の進行方向に対し垂直となるよう挿入し、このフィルムを透過したマイクロ波の電場強度（マイクロ波透過強度）が測定される。

【0029】そして、この測定値に基づいて、次式により、m値（屈折率と称する）が算出される。

$$m = (Z_0 / \Delta z) \times [1 - \nu_{\max} / \nu_0]$$

ただし、 Z_0 は装置定数、 Δz は物体の平均厚、 ν_{\max} はマイクロ波の振動数を変化させたとき、最大のマイクロ波透過強度を与える振動数、 ν_0 は平均厚ゼロのとき（すなわち物体がないとき）の最大マイクロ波透過強度を与える振動数である。

【0030】次に、マイクロ波の振動方向に対する物体の回転角が 0° のとき、つまり、マイクロ波の振動方向と、物体の分子が最もよく配向されている方向（通常、押出成形されたフィルムの長手方向）であって、最小マイクロ波透過強度を与える方向とが合致しているときのm値を m_0 、回転角が 90° のときのm値を m_{90} として、分子配向度SORは m_0 / m_{90} により算出される。

molding method can be used, but widely known T-die film manufacture drawing method, the laminate drawing method and inflation method etc are profitable in industrially. Especially, with inflation method, not only a MD direction, this stress being added by also TD direction which crosses, balanced film of mechanical property and the thermal property in MD direction and TD direction is acquired.

[0026] As for above-mentioned thermoplasticity liquid crystal polymer film, molecular orientation SOR of film longitudinal direction it is necessary to make range of 1.03 to 1.15. As for this thermoplasticity liquid crystal polymer film, above-mentioned MD direction and mechanical property and the thermal property in TD direction balance is satisfactory, practicality not only high, the is a benefit which makes dimensional stability of film which is acquired satisfactory.

[0027] Here, molecular orientation SOR (Segment Orientation Ratio) concerning segment which forms molecule calls the index which gives extent of molecular orientation, it is a value which considers thickness of physical article unlike conventional MOR (Molecular Orientation Ratio). This molecular orientation SOR is calculated, like below.

[0028] First, making use of widely known microwave molecular orientation instrument, in microwave resonance waveguide thermoplasticity liquid crystal polymer film, in order film surface to become vertical vis-a-vis advancing direction of the microwave, it inserts, electric field strength (microwave transmittance) of microwave which transmitted this film is measured.

[0029] And, on basis of this measured value, by next formula, m-value (It names index of refraction.) is calculated.

$$M = (Z_0 / \Delta z) \times [1 - \nu_{\max} / \nu_0]$$

However, as for Z_0 as for equipment constant and Δz as for the even thick, ν_{\max} of physical article when oscillation frequency of microwave changing, as for oscillation frequency and ν_0 which give maximum microwave transmittance it is a oscillation frequency which at time of even thick zero gives maximum microwave transmittance of (Namely there is not a physical article time).

[0030] When next, rotation angle of physical article for oscillation direction of microwave is the 0° , in other words, oscillation direction of microwave and molecule of the physical article to be best being direction (usually, extrusion molding is done machine direction of film which) which orientation is done, when coincides with direction which gives minimum microwave transmittance, when m-value them m_0 and rotation angle are 90° , with m-value as m_{90} , the molecular

【0031】本発明の熱可塑性液晶ポリマーフィルムの適用分野によって、必要とされる分子配向度SORは当然異なるが、 $SOR \geq 1.50$ および $SOR \leq 1.00$ の場合は、熱可塑性液晶ポリマー分子の配向の偏りが著しいために、配向方向に裂け易い。寸法安定性の良好な改質された熱可塑性液晶ポリマーフィルムを得るためには、 $SOR 1.03 \sim 1.15$ の範囲であることが必要である。特に加熱時の反りを殆ど無くす必要がある用途分野の場合には、 $SOR 1.03 \sim 1.08$ であることが望ましい。

【0032】本発明で使用する熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、任意の厚みであってもよく、1mm以下の板状またはシート状のものをも包含する。ただし、電気絶縁性基板の配線回路の保護層として用いるカバーレイフィルムの場合には、そのフィルムの膜厚は20～150 μm の範囲内にあることが好ましく、25～50 μm の範囲内がより好ましい。フィルムの厚さが薄過ぎる場合には、フィルムの剛性や強度が小さくなるため、取扱い中にしわになり易い。フィルムの厚さが厚過ぎる場合には、配線回路を覆うように接着するときに変形し、配線の位置精度が悪化して不良の原因となる。なお、フィルムには、滑剤、酸化防止剤などの添加剤を配合してもよい。

【0033】そして、第1の発明においては、まず第1工程において、上記の熱可塑性液晶ポリマーフィルムと金属箔を用い、これらを加熱ロール間で圧着させて積層体とする。この加熱ロールとしては、例えば一對の耐熱ゴムロールと加熱金属ロールを用い、これらロール間にフィルムと金属箔を重ねた状態で供給することにより圧着させる。その後、第2工程において、第1工程で得られた積層体を熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点以上に加熱した金属ロールと耐熱ゴムロールの間を通過させ、このとき所定の加圧条件下で加熱処理を施す。また、これら第1および第2工程を終了した後、第3工程において、積層体から金属箔を剥離することにより、異方性が解消され、かつ層内剥離の発生しない接着剤に対する接着力に優れたものに改質された熱可塑性液晶ポリマーフィルムを得る。

【0034】また、第2の発明においては、第1の発明と同様の第1工程を終了した後、第2工程として熱風循環乾燥機などの加熱炉を用い、その温度を熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点以上に調整して、これの内部で

orientation SOR is calculated by $m0/m90$.

[0031] By application field of thermoplasticity liquid crystal polymer film of this invention, molecular orientation SOR which is needed differs naturally, but case of $SOR 1.50$ and $SOR 1.00$, because deviation of orientation of thermoplasticity liquid crystal polymer molecule is considerable, tear in the orientation direction it is easy. In order dimensional stability to obtain satisfactory thermoplasticity liquid crystal polymer film which is improved, it is necessary to be a range of $SOR 1.03$ to 1.15 . Especially in case of application field which has necessity almost to lose the warp when heating, it is desirable to be a $SOR 1.03$ to 1.08 .

[0032] Thermoplasticity liquid crystal polymer film which is used with this invention may be optional thickness, also the platelet of 1 mm or less or those of sheet includes. However, in case of overlay film which it uses as protective layer of metallization circuit of electrically insulating substrate, as for film thickness of film it is desirable to be inside range of 20 to 150 μm , inside of range of 25 to 50 μm is more desirable. When thickness of film is too thin, because stiffness and the strength of film become small, in handling it is easy to become the wrinkle. When thickness of film is too thick, in order to cover metallization circuit, when glueing, it becomes deformed, registration accuracy of metallization deteriorates and becomes cause of deficiency. Furthermore, it is possible to combine lubricant and the antioxidant or other additive to film.

[0033] And, at time of first inventing, pressure bonding doing these between the heated roll first in 1st step, making use of above-mentioned thermoplasticity liquid crystal polymer film and the metal foil, it makes laminate. As this heated roll, pressure bonding it does by supplying with state which repeats film and metal foil between these roll making use of the heat resistant rubber roll and hot metal roll of for example pair. after that, in 2nd step, passing between metal roll and the heat resistant rubber roll which heat laminate which is acquired with 1st step to the melting point or higher of thermoplasticity liquid crystal polymer film, this time it administers heat treatment under the predetermined pressurization condition. In addition, after ending these first and second step, in 3rd step, anisotropy is cancelled metal foil from laminate by peeling off, thermoplasticity liquid crystal polymer film which is improved in those which are superior in adhesion strength for adhesive where at same time intralayer exfoliation does not occur is obtained.

[0034] In addition, adjusting temperature melting point or higher of thermoplasticity liquid crystal polymer film making use of the hot air circulating dryer or other furnace after ending 1st step which is similar to first invention at time of second

積層体を無加圧状態で加熱処理する。そして、この第1および第2工程を終了した後、第3工程において、積層体から金属箔を剥離することにより、第1の発明の場合と同様に改質された熱可塑性液晶ポリマーフィルムを得る。以上のように第2工程において、加熱炉を用いることにより、積層体の全体が均一温度で加熱されるので、良好な改質処理が行える。

【0035】以上の第1の発明における第1および第2工程と、第2の発明の第1工程において用いる耐熱ゴムロールは、好ましくはJIS K6301に基づくA型のスプリング式硬さ試験機による硬さが80度以上、より好ましくは80～95度のものが使用される。80度以上のゴムは、シリコン系ゴム、フッ素系ゴムなどの合成ゴムまたは天然ゴム中に、加硫剤、アルカリ性物質などの加硫促進剤を添加することによって得られる。このとき、硬さが80度未満では、熱圧着時の圧力不足により積層体の接着強度が低下するので、改質処理中に積層体の端部一部が剥離するなどの不都合が生じることがある。一方、95度を越えると、加熱金属ロールと耐熱ゴムロールの間で局部的線圧がかかって、積層体の外観不良を起こすことがある。そして、第1の発明の第2工程では、以上の硬度の異なる耐熱ゴムロールを任意に選択して、積層体への加圧条件を制御する。

【0036】また、第1の発明の第2工程では、上記の耐熱ゴムロールと加熱ロールの間を積層体を通過させるとき、積層体には5～20 kg/cm²の圧力をかけることが必要である。このとき、5 kg/cm²未満の場合は、圧力不足となって得られるフィルムの接着力が不十分となり、一方、20 kg/cm²を越える場合は、圧力超過となって金属箔のフィルムからの剥離が良好に行えないなどの不都合を招く。よって積層体への圧力条件は、上記の範囲とされる。

【0037】上記の熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、各発明における第1、第2工程での加熱時に、その熱膨張係数が変化するので、この点を事前に考慮して熱可塑性液晶ポリマーフィルムのSORを調整したり、金属箔との積層条件などを調整するなどの製造プロセスを設計する必要がある。

【0038】また、各発明の第2工程において、第1工程で得られた積層体を改質処理するときには、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点以上の温度で行うことが必要であり、特に好ましくは融点から融点+30℃までの範囲で行う。このようにすれば、第2工程での熱処理に

inventing, as 2nd step, with this inside the heat treatment it does laminate with unpressurized state. metal foil thermoplasticity liquid crystal polymer film which is improved in same way as case of first invention by thing which peels off, is obtained from the laminate and, after ending this first and second step, in 3rd step. Like above because entirety of laminate is heated with uniform temperature by using furnace in 2nd step,, it can do satisfactory reforming.

[0035] First and second step in first inventing above. As for heat resistant rubber roll which is used in 1st step of second invention, the hardness due to spring hardness tester of A type which is based on preferably JIS K6301 is used things such as 80 degrees or more and degree of more preferably 80 to 95. rubber of 80 degrees or more, silicone rubber, is acquired fluorine type rubber or other synthetic rubber or natural rubberin, by adding vulcanization agent and alkaline substance or other vulcanization accelerator. Because this time, hardness under 80 degrees, adhesion strength of laminate decreases with pressure insufficiency at time of thermobonding, there are times when or other undesirable where end portion of laminate peels off in the reforming occurs. On one hand, when it exceeds degree of 95, local line pressure catching between hot metal roll and heat resistant rubber roll, there are times when poor external appearance of the laminate is caused. And, with 2nd step of first invention, selecting heat resistant rubber roll where the hardness above differs optionally, it controls pressurization condition to laminate.

[0036] In addition, with 2nd step of first invention, when the above-mentioned heat resistant rubber roll and between heated roll passing laminate, it is necessary in laminate to apply pressure of 5 to 20 kg/cm². When this time, it is under 5 kg/cm², becoming pressure insufficient, when adhesion strength of film which is acquired becomes the insufficient, on one hand, exceed 20 kg/cm², becoming pressure excess, it causes or other undesirable which cannot exfoliate from film of metal foil satisfactorily. Depending, pressure condition to laminate makes above-mentioned range.

[0037] As for above-mentioned thermoplasticity liquid crystal polymer film, because when heating with 1st and 2nd step in each inventing, thermal expansion coefficient changes, considering this point in advance, it is necessary to design or other production process which adjusts the SOR of thermoplasticity liquid crystal polymer film, adjusts laminate condition etc of metal foil.

[0038] In addition, when reforming doing laminate which is acquired with the 1st step in 2nd step of each invention, it is necessary, to do with the temperature of melting point or higher of thermoplasticity liquid crystal polymer film, from particularly preferably melting point it does in range to the

よりフィルムの異方性が解消され、かつ接着剤に対する接着力も高められたフィルムとなる。このとき、融点未満の場合は、得られるフィルムの異方性改善が不十分となる。一方、融点+30℃を越える場合は、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの分解温度に接近するため、着色するなど外観が悪化するので望ましくない。

【0039】さらに、各発明に使用する金属箔としては、特に制限はないが、積層体から簡単かつ確実に剥離できる程度の強靱性を有する金属が好適であり、例えばアルミニウム、鉄、銅、銀、ニッケル、あるいはこれらの合金等を挙げることができる。これらの金属は、熱伝導率が高いので、フィルム温度を所望の温度に速やかに上昇させることができ、ひいては改質処理時間を短縮することができる。また、金属箔としては、圧延法、電気分解法などによって製造されるいずれのものでも用いることができるが、表面粗さが小さい圧延法によって製造されるものが、改質後の接着剤に対する接着力の高い熱可塑性液晶ポリマーフィルムが得られるので好ましい。金属箔の形態としては、加熱時における軟化溶融した熱可塑性液晶ポリマーフィルムの流動を防止し易い点およびフィルムを剥離するときの取扱い容易性の点において、平面形状が好ましい。特に好ましい金属箔としては、経済性の点および取扱い性の点で、圧延アルミ箔が挙げられる。金属箔の厚さは、9~200μmの範囲内が好ましく、9~75μmの範囲内がより好ましい。

【0040】また、金属箔の表面粗度は、改質後の熱可塑性液晶ポリマーフィルムの接着剤に対する接着力と関連するので、1~3μmの範囲とする必要がある。金属箔の表面粗度は、JIS B 0601に規定される最大粗さ(R_{max})で定義される。このとき、最大粗さが1μm未満の場合は、第1および第2工程で加熱処理するとき、熱可塑性液晶ポリマーフィルムが変形するだけでなく、改質後に十分な接着剤に対する接着力が得られない場合がある。一方、最大粗さが3μmを越えても、接着剤に対する接着力は余り増大せず、しかも金属箔を剥離する工程で熱可塑性液晶ポリマーフィルムが破断し易いので好ましくない。よって、金属箔の表面粗度は上記の範囲とされる。また、金属箔の表面に、円錐状の突起やクレータ状の窪みおよびキズ状の線上凹凸を設けて表面粗度を上記の範囲にしてもよい。

melting point +30 °C. If it makes this way, with 2nd step anisotropy of film is cancelled by thermal processing, becomes film where also adhesion strength at the same time for adhesive is raised. When this time, it is under melting point, anisotropy improvement of the film which is acquired becomes insufficient. On one hand, case it exceeds melting point +30 °C, in order to approach to the decomposition temperature of thermoplasticity liquid crystal polymer film, because colors such as external appearance deteriorates, it is not desirable.

[0039] Furthermore, there is not especially restriction as metal foil which is used for each invention. metal which possesses strength of extent which can be exfoliated simply and securely from laminate is ideal, for example aluminum, the iron, copper, silver, nickel or these alloy etc can be listed. Because as for these metal, thermal conductivity is high, film temperature it is possible, can shorten consequently reforming time to rise rapidly in desired temperature. In addition but, as metal foil, you can use any ones which are produced by rolling method and electrolytic method etc, because those which are produced by the rolling method where surface roughness is small are acquired, thermoplasticity liquid crystal polymer film where the adhesion strength for adhesive after improving is high it is desirable. As shape of metal foil, at time of heating, flat surface shape is desirable point and film which are easy to prevent flow of thermoplasticity liquid crystal polymer film which softens melts when peeling off, at point of the handling ease. Especially, in point of economy and point of handling property, you can list rolling aluminum foil as desirable metal foil. As for thickness of metal foil, inside of range of 9 to 200 μm is desirable, inside of range of 9 to 75 μm is more desirable.

[0040] In addition, because surface roughness of metal foil is related with adhesion strength for adhesive of thermoplasticity liquid crystal polymer film after improving, it is necessary to make range of 1 to 3 μm. surface roughness of metal foil is defined with maximum roughness (R_{max}) which is stipulated in JIS B 0601. When this time, maximum roughness is under 1 μm, when heat treatment doing with first and second step, thermoplasticity liquid crystal polymer film it becomes deformed not only, after improving there are times when adhesion strength for sufficient adhesive is not acquired. On one hand, maximum roughness exceeding 3 μm, excessively not to increase adhesion strength for adhesive, furthermore because thermoplasticity liquid crystal polymer film is easy to break metal foil with step which peels off, it is not desirable. Depending, surface roughness of metal foil makes above-mentioned range. In addition, in surface of metal foil, providing protuberance of the cone, and cavity of crater and linear unevenness of scratch condition it is possible to put surface roughness in above-mentioned range.

【0041】さらに、金属箔として圧延アルミ箔を使用する場合には、その表面に圧延鉱物油を塗布することが好ましい。これを圧延アルミ箔に塗布することにより、改質後の熱可塑性液晶ポリマーフィルムからアルミ箔を剥離するとき、その剥離が容易に行える。この圧延鉱物油としては、例えば、(a) 脂肪酸モノエステルを30重量%以下、(b) $C_{12} \sim C_{18}$ のアルキル亜リン酸エステルを10重量%以下含有するものを用い、これをアルミ箔の表面に、 $0.3 \sim 1.8 \text{ mg/m}^2$ の範囲で塗布するのが好ましい。このとき、塗布量が 0.3 mg/m^2 未満の場合は、改質処理後に積層体からアルミ箔を容易に剥離できず、端部でフィルムが破れることがある。一方、塗布量が 1.8 mg/m^2 を超える場合は、加熱処理に伴い圧延鉱物油が揮発し、これがアルミ箔と熱可塑性液晶ポリマーフィルムとの間に気泡として含有されることがあって、得られる熱可塑性液晶ポリマーフィルムの外観が悪くなることがある。よって、圧延鉱物油の塗布量は上記の範囲とするのが好ましい。また、改質処理温度により、脂肪酸モノエステルの種類やアルキル亜リン酸エステルのアルキル基の種類を選択することができる。

【0042】また、本発明では、上記のようにして得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルムに、熱硬化性の接着剤を塗布して乾燥させることにより、カバーレイフィルムとすることができる。このとき、接着剤としては、アクリル系、フェノール系、エポキシ系の熱硬化性接着剤を使用できる。特に、熱可塑性液晶ポリマーフィルムのしなやかさを発揮させるためには、エポキシ系のものが好適である。また、これら接着剤に添加剤を加えたりして、難燃性などの性質を付与してもよい。

【0043】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。なお、以下の参考例、実施例および比較例において、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点、膜厚、外観、表面粗さ、積層体の接着強度および接着剤との接着力は、以下の方法により測定した。

【0044】(1) 融点

示差走査熱量計を用いて、フィルムの熱挙動を観察して得た。すなわち、供試フィルムを $20^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温して完全に溶融させた後、溶融物を $50^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で 50°C まで急冷し、再び $20^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温した時に現れる吸熱ピークの位置を、フィルムの融点として記録した。

[0041] Furthermore, when rolling aluminum foil is used as metal foil, it is desirable to apply rolling mineral oil to surface. When peeling off, exfoliation can do aluminum foil easily from the thermoplasticity liquid crystal polymer film after improving by applying this to rolling aluminum foil. As this rolling mineral oil, this it is desirable for example (a) aliphatic acid monoester making use of those which alkyl phosphite ester of 30 wt% or less and (b) C_{12} to C_{18} 10 wt% or less are contained, to apply to surface of aluminum foil, in range of 0.3 to 1.8 mg/m^2 . When this time, coating amount is under 0.3 mg/m^2 , after reforming not be able to exfoliate aluminum foil easily from laminate, there are times when film tears with end. On one hand, case coating amount exceeds 1.8 mg/m^2 , rolling mineral oil volatilization does attendant upon heat treatment, this is being contained as gas bubble with aluminum foil and thermoplasticity liquid crystal polymer film, are times when external appearance of the thermoplasticity liquid crystal polymer film which is acquired becomes bad. Depending, as for coating amount of rolling mineral oil it is desirable to make above-mentioned range. In addition, types of aliphatic acid monoester and types of alkyl group of the alkyl phosphite ester can be selected due to reforming temperature.

[0042] In addition, applying adhesive of thermosetting to thermoplasticity liquid crystal polymer film which it acquires as description above, it can designate with this invention, as the overlay film by drying. This time, as adhesive, thermosetting adhesive of acrylic, phenol type and the epoxy can be used. Especially, in order to show flexibility of thermoplasticity liquid crystal polymer film, those of the epoxy are ideal. In addition, including additive, it is possible to grant flame resistance or other property to these adhesive.

[0043]

[Embodiment of Invention] Below, listing Working Example, you explain in detail, but this invention is not something which is restricted by these Working Example. Furthermore, Reference Example below, in Working Example and Comparative Example, the melting point of thermoplasticity liquid crystal polymer film, it measured adhesion strength of membrane thickness, external appearance, the surface roughness and laminate and adhesion strength of adhesive, due to method below the.

[0044] (1) Melting point

Making use of differential scanning calorimeter, observing thermal behavior of film, it acquired. temperature rise doing namely, test film with velocity of 20°C per minute, after melting, with velocity of 50°C per minute quench it did melt completely to 50°C , when again temperature rise doing with velocity of the 20°C per minute, it recorded position of

【0045】(2) 膜厚

デジタル厚み計(株式会社ミットヨ製、LVDT)を用い、得られたフィルムをTD方向に1 cm間隔で10点測定し、平均値を膜厚とした。

【0046】(3) 表面粗さ(R_{max})

JIS B0601に準じて測定した。すなわち、ランクテラーボブソン社製の触針式表面粗さ測定器を用いて、針の先端曲率半径が2 μm、荷重20 mgの条件下で測定したフィルムの断面曲線から計算した。

【0047】(4) 外観

目視により観察した。そして、ふくれや皺などが全くないものを優良とし、ふくれや皺などが若干はあるものの商品化可能なものを良好とし、ふくれや皺などが大きく残って商品化できないものを不良とした。

【0048】(5) 積層体の接着強度

積層体から1.5 cm幅の剥離試験片を作製し、そのフィルム層を両面接着テープで平板に固定し、JIS C5016に準じ、180°法により、金属箔を50 mm/分の速度で剥離したときの強度を測定した。

【0049】(6) 接着剤との接着力

供試フィルムの両面にエポキシ系接着剤(アロンマイティBX-60、東亜合成化学工業株式会社製)を50 μmの厚みで塗布し、さらに両面をそれぞれ表面粗度10 μmの電解銅箔の粗面と接合し、これを150°Cで40分間熱プレス機中で硬化させることにより、剥離試験サンプルを作製した。そして、この剥離試験サンプルから幅10 mmの試験片を切り取り、JIS C6471に準じて90°剥離試験を行った。この試験は、前記試験片の片面を両面接着テープで支持板に接着し、反対面の銅箔を速度50 mm/分で支持板に対し垂直な方向に引張って剥離した時の力を測定する。

【0050】参考例1

p-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の共重合体で、融点が283°Cである熱可塑性液晶ポリマーを溶融押出し、インフレーション成形法により

endothermic peak which appears, as the melting point of film.

[0045] (2) Film thickness

Making use of digital thickness gauge (KK Mitutoyo Corp. (D 69-056-2095) make and LVDT), film which is acquired in the TD direction 10-point was measured with 1 cm interval, mean value was designated as film thickness.

[0046] (3) Surface roughness (R_{max})

It measured according to JIS B0601. Making use of stylus type surface roughness meter of namely, rank Taylor's supplied, end radius of curvature of the needle calculated from 2 m and cross section curve of film which was measured under condition of load 20 mg.

[0047] (4) External appearance

You observed with visual. And, blister and wrinkle etc completely make those which are not superior, blister and wrinkle etc make commercializable ones of certain ones satisfactory somewhat, those where blister and wrinkle etc remain largely and to product cannot convert were designated as deficiency.

[0048] (5) Adhesion strength of laminate

Peel test piece of 1.5 cm width was produced from laminate, film layer with the two-sided adhesive tape was locked in flat plate when metal foil peeling off with the velocity of 50 mm/min according to JIS C5016, with 180° method, the strength was measured.

[0049] (6) Adhesion strength of adhesive

Epoxy adhesive (Aron Mighty BX-60, Toagosei Co. Ltd. (D N 69-056-9892) make) was applied to both surfaces of test film with thickness of 50 μm, furthermore both surfaces was connected with rough surface of the electrolytic copper foil of respective surface roughness 10 μm, peel test sample was produced this by with the 150°C hardening in 40 min hot press. And, test piece of width 10 mm was cut off from this peel test sample, 90° peel test was done according to JIS C6471. This test glues one surface of aforementioned test piece to support plate with two-sided adhesive tape, with velocity 50 mm/min pulls copper foil of opposite surface in the vertical direction vis-a-vis support plate and when peeling off, measures power.

[0050] Reference Example 1

With copolymer of p-hydroxybenzoic acid and 6-hydroxy-2-naphthoic acid, thermoplasticity liquid crystal polymer where the melting point is 283°C melt extrusion was done,

、膜厚が50 μm 、分子配向度SORが1.05のフィルムを得た。この熱可塑性液晶ポリマーフィルムをAとする。

【0051】参考例2

p-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の共重合体で、融点が280°Cである熱可塑性液晶ポリマーを溶融押出し、インフレーション成形法により、膜厚が50 μm 、分子配向度SORが1.03のフィルムを得た。この熱可塑性液晶ポリマーフィルムをBとする。

【0052】参考例3

p-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の共重合体で、融点が280°Cである熱可塑性液晶ポリマーを溶融押出し、インフレーション成形法により、膜厚が50 μm 、分子配向度SORが1.50のフィルムを得た。この熱可塑性液晶ポリマーフィルムをCとする。

【0053】参考例4

p-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の共重合体で、融点が280°Cである熱可塑性液晶ポリマーを溶融押出し、インフレーション成形法により、膜厚が50 μm 、分子配向度SORが1.00のフィルムを得た。この熱可塑性液晶ポリマーフィルムをDとする。

【0054】実施例1

参考例1で得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルムAと、厚み50 μm 、表面粗さ2.3 μm の圧延アルミ箔を用いた。このとき、アルミ箔には、その表面に脂肪酸モノエステルを28重量%、 C_{16} アルキル亜リン酸エステルを8重量%含有する圧延鉱物油を、1.3 mg/cm^2 の割合で塗布した。そして、第1工程において、連続熱ロールプレス装置を用い、これに耐熱ゴムロール（硬さ90度）と加熱金属ロールを取り付け、耐熱ゴムロール面に熱可塑性液晶ポリマーフィルムAが、加熱金属ロール面に圧延アルミ箔がそれぞれ接触するように、ロール間に供給した。また、加熱金属ロールを260°Cに制御し、かつゴムロールで15 kg/cm^2 の圧力を付与して、熱可塑性液晶ポリマーフィルム/圧延アルミ箔の構成の積層体を作製した。続いて、第2工程において、上記と同様の装置を用い、第1工程で得られた積層体を300°Cに制御した加熱金属ロール面に圧延アルミ箔が、耐熱ゴムロール面に熱可塑性液晶ポリマーフィルムがそ

membrane thickness 50 μm and the molecular orientation SOR acquired film of 1.05 with inflation molding method. This thermoplasticity liquid crystal polymer film is designated a A.

[0051] Reference Example 2

With copolymer of p-hydroxybenzoic acid and 6-hydroxy-2-naphthoic acid, thermoplasticity liquid crystal polymer where the melting point is 280 °C melt extrusion was done, membrane thickness 50 μm and the molecular orientation SOR acquired film of 1.03 with inflation molding method. This thermoplasticity liquid crystal polymer film is designated a B.

[0052] Reference Example 3

With copolymer of p-hydroxybenzoic acid and 6-hydroxy-2-naphthoic acid, thermoplasticity liquid crystal polymer where the melting point is 280 °C melt extrusion was done, membrane thickness 50 μm and the molecular orientation SOR acquired film of 1.50 with inflation molding method. This thermoplasticity liquid crystal polymer film is designated a C.

[0053] Reference Example 4

With copolymer of p-hydroxybenzoic acid and 6-hydroxy-2-naphthoic acid, thermoplasticity liquid crystal polymer where the melting point is 280 °C melt extrusion was done, membrane thickness 50 μm and the molecular orientation SOR acquired film of 1.00 with inflation molding method. This thermoplasticity liquid crystal polymer film is designated a D.

[0054] Working Example 1

Rolling aluminum foil of thermoplasticity liquid crystal polymer film A and thickness 50 μm and surface roughness 2.3 μm which are acquired with Reference Example 1 was used. This time, in aluminum foil, aliphatic acid monoester rolling mineral oil which 28 weight % and the C_{16} alkyl phosphite ester 8 weight % is contained, was applied to surface at ratio of the 1.3 mg/cm^2 . And, in 1st step, making use of continual hot roll press, you installed the heat resistant rubber roll (hardness 90 degrees) and hot metal roll in this, in order thermoplasticity liquid crystal polymer film A, for rolling aluminum foil to contact hot metal roll aspect respectively in heat resistant rubber roll surface, you supplied between roll. In addition, hot metal roll was controlled in 260 °C, at same time the pressure of 15 kg/cm^2 was granted with rubber roll, laminate of constitution of thermoplasticity liquid crystal polymer film / rolling aluminum foil was produced. Consequently, in order rolling aluminum foil, for thermoplasticity liquid crystal

れぞれ接触するように供給し、耐熱ゴムロールで 12 Kg/cm^2 に加圧して改質処理を行った。この結果、得られた積層体の接着強度は、 0.25 Kg/cm であった。また、第3工程において、この積層体からは圧延アルミ箔を容易に剥離でき、剥離後には外観良好な改質フィルムが得られた。このフィルムの接着剤に対する接着力は、 0.9 Kg/cm であった。これらの結果を表6に示す。

【0055】実施例2

参考例2で得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルムBと、厚み $50 \mu\text{m}$ 、表面粗さ $1.8 \mu\text{m}$ の圧延アルミ箔を用いた。このとき、圧延アルミ箔には、その表面に脂肪酸モノエステルを25重量%、 C_{18} アルキル亜リン酸エステルを7重量%含有する圧延鉱物油を、 0.5 mg/cm^2 の割合で塗布した。そして、第1工程において、実施例1と同様に連続熱ロールプレス装置を用い、その耐熱ゴムロールを硬さ85度とし、圧着温度 260°C 、圧力 10 Kg/cm^2 として積層体を作製した。また、第2工程においては、加熱温度 300°C 、圧力 8 Kg/cm^2 とした。この結果、得られた積層体の接着強度は、 0.35 Kg/cm であった。また、第3工程において、この積層体からは圧延アルミ箔を容易に剥離でき、剥離後には外観良好な改質フィルムが得られた。このフィルムの接着剤に対する接着力は、 0.8 Kg/cm であった。その結果を表6に示す。

【0056】実施例3

参考例1で得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルムAと、厚み $50 \mu\text{m}$ 、表面粗さ $2.3 \mu\text{m}$ の圧延アルミ箔を用いた。このとき、圧延アルミ箔には、その表面に脂肪酸モノエステルを28重量%、 C_{16} アルキル亜リン酸エステルを8重量%含有する圧延鉱物油を、 1.3 mg/cm^2 の割合で塗布した。そして、第1工程においては、実施例1と同じ連続熱ロールプレス装置を用い、圧着温度 260°C 、圧力 10 Kg/cm^2 として積層体を作製した。また、第2工程において、第1工程で得られた積層体を 300°C に制御した熱風循環乾燥機中に吊るして、5分間改質処理した。この結果、得られた積層体の接着強度は 0.25 Kg/cm であった。第3工程において、この積層体から熱可塑性液晶ポリマーフィルムを剥離したところ、外観優良なフィルムが得られた。このフィルムの接着剤に対する接着力は 1.2 Kg/cm であった。

polymer film to contact heat resistant rubber roll surfacerespectively on hot metal roll aspect which controls laminate which isacquired with 1st step making use of equipment which is similar todescription above in 2nd step, in 300°C , it supplied, with the heat resistant rubber roll pressurized in 12 kg/cm^2 and did reforming. As a result, adhesion strength of laminate which is acquired wasthe 0.25 Kg/cm . In addition, be able to exfoliate rolling aluminum foil easily from this laminate inthe 3rd step, after exfoliating external appearance satisfactory improvement filmacquired. adhesion strength for adhesive of this film was 0.9 Kg/cm . These results are shown in Table 6.

[0055] Working Example 2

Rolling aluminum foil of thermoplasticity liquid crystal polymer film B and thickness 50 m and surface roughness 1.8 m which are acquiredwith Reference Example 2 was used. This time, in rolling aluminum foil, aliphatic acid monoester rolling mineral oil which 25 weight % and the C_{18} alkyl phosphite ester 7 weight % is contained, was applied to surface at ratio of the 0.5 mg/m^2 . And, in 1st step, in same way as Working Example 1 heat resistant rubber roll wasdesignated as degree of hardness 85 making use of continual hot roll press,the laminate was produced as pressure bonding temperature 260°C and pressure 10 kg/cm^2 . In addition, it made heating temperature 300°C and pressure 8 kg/cm^2 regarding 2nd step. As a result adhesion strength of laminate which is acquired wasthe 0.35 Kg/cm . In addition, be able to exfoliate rolling aluminum foil easily from this laminate inthe 3rd step, after exfoliating external appearance satisfactory improvement filmacquired. adhesion strength for adhesive of this film was 0.8 Kg/cm . Result is shown in Table 6.

[0056] Working Example 3

Rolling aluminum foil of thermoplasticity liquid crystal polymer film A and thickness 50 m and surface roughness 2.3 m which are acquiredwith Reference Example 1 was used. This time, in rolling aluminum foil, aliphatic acid monoester rolling mineral oil which 28 weight % and the C_{16} alkyl phosphite ester 8 weight % is contained, was applied to surface at ratio of the 1.3 mg/m^2 . And, regarding 1st step, laminate was produced making use of thesame continual hot roll press as Working Example 1, as pressure bonding temperature 260°C and pressure 10 kg/cm^2 . In addition, it hangs in hot air circulating dryer which controls laminate which isacquired with 1st step in 2nd step, in 300°C doing, 5 min reforming itd. As a result, adhesion strength of laminate which is acquired wasthe 0.25 Kg/cm . In 3rd step, when it peels off, external appearance superior film acquired thethermoplasticity liquid crystal polymer

った。その結果を表6に示す。

【0057】実施例4

参考例2で得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルムBと、厚み50 μ m、表面粗さ1.8 μ mの圧延アルミ箔を用いた。このとき、圧延アルミ箔には、その表面に脂肪酸モノエステルを28重量%、C₁₈アルキル亜リン酸エステルを7重量%含有する圧延鉱物油を、0.5mg/cm²の割合で塗布した。そして、実施例1の連続熱ロールプレス装置に熱風式加熱処理炉を取り付け、第1工程において、圧着温度260℃、圧力10Kg/cm²の条件で積層体を作製した。また、第2工程としては、第1工程に連続して処理温度300℃で10秒間改質処理を行った。この結果、得られた積層体の接着強度は、0.35Kg/cmであった。第3工程において、この積層体から熱可塑性液晶ポリマーフィルムを剥離したところ、外観優良なフィルムが得られた。このフィルムの接着剤に対する接着力は1.2Kg/cmであった。その結果を表6に示す。このことから、圧着と改質処理を連続的に行う装置でも、接着剤に対する接着力の高い熱可塑性液晶ポリマーフィルムが得られることが理解できる。つまり、連続処理を行うことにより、改質されたフィルムが低コストで得られる。

【0058】比較例1

実施例1の第2工程を行うことなく、積層体から圧延アルミ箔を剥離してフィルムを得た。このとき、積層体の接着強度は、0.15Kg/cmと極めて低く、容易に剥離できた。剥離したフィルムの接着剤に対する接着力も0.2Kg/cmと極めて低く、実用化には不十分であった。その結果を表6に示す。

【0059】比較例2

参考例3で得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルムCを使用した以外は、実施例4と同じ処理を施した圧延アルミ箔を用い、実施例4と同様に積層体を得た。このとき、積層体の接着強度は実施例4とほぼ同じ0.33Kg/cmであったが、圧延アルミ箔の剥離時にフィルムの端部に亀裂が入って外観不良であった。破れの無い部分の接着剤に対する接着力は1.2Kg/cmで良好な結果が得られたものの、外観不良のため実用化はできない。その結果を表6に示す。

film from this laminate. adhesion strength for adhesive of this film was 1.2 Kg/cm. Result is shown in Table 6.

[0057] Working Example 4

Rolling aluminum foil of thermoplasticity liquid crystal polymer film B and thickness 50 μ m and surface roughness 1.8 μ m which are acquired with Reference Example 2 was used. This time, in rolling aluminum foil, aliphatic acid monoester rolling mineral oil which 28 weight % and the C₁₈ alkyl phosphite ester 7 weight % is contained, was applied to surface at ratio of the 0.5 mg/m². And, hot air type heat treatment furnace was installed in continual hot roll press of Working Example 1, the laminate was produced with condition of pressure bonding temperature 260 °C and pressure 10 kg/cm² in the 1st step. In addition, continuing in 1st step as 2nd step, it did 10 second reforming with treatment temperature 300 °C. As a result, adhesion strength of laminate which is acquired was the 0.35 Kg/cm. In 3rd step, when it peels off, external appearance superior film acquired the thermoplasticity liquid crystal polymer film from this laminate. adhesion strength for adhesive of this film was 1.2 Kg/cm. Result is shown in Table 6. From this, you can understand fact that thermoplasticity liquid crystal polymer film where the adhesion strength for adhesive is high is acquired even with equipment which does the pressure bonding and reforming in continuous. In other words, film which is improved by doing continuous treatment, is acquired with low cost.

[0058] Comparative Example 1

Rolling aluminum foil peeling off from laminate without doing 2nd step of the Working Example 1, it acquired film. This time, adhesion strength of laminate 0.15 Kg/cm quite was low, could exfoliate easily. also adhesion strength for adhesive of film which peels off the 0.2 Kg/cm quite was low, it was a insufficient in utilization. Result is shown in Table 6.

[0059] Comparative Example 2

Other than using thermoplasticity liquid crystal polymer film C which is acquired with Reference Example 3, laminate was acquired as Working Example 4 making use of rolling aluminum foil which administers the same treatment, to similar to Working Example 4. This time, adhesion strength of laminate was almost same 0.33 Kg/cm as the Working Example 4, but crack entering into end of film when exfoliating rolling aluminum foil, it was a poor external appearance. As for adhesion strength for adhesive of portion which does not have the tear although satisfactory result acquired with 1.2 Kg/cm, because of the poor external appearance utilization is not

【0060】比較例3

参考例1で得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルムAと、厚み18 μ m、表面粗さ0.5 μ mの光沢圧延銅箔を用い、実施例4と同様にして積層体を得た。このとき、積層体の接着強度は0.15Kg/cmと極めて低く、容易に剥離できたが、端部に小さな気泡が確認されて外観不良であった。また、剥離したフィルムの接着剤に対する接着力も0.4Kg/cmと極めて低く、実用化には不十分である。その結果を表6に示す。

【0061】比較例4

参考例1で得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルムAと、厚み18 μ m、表面粗さ8.0 μ mの電解銅箔を用い、実施例4と同様にして積層体を得た。このとき、積層体の接着強度は1.4Kg/cmと極めて高く、銅箔のフィルム全幅での剥離ができないため、試験用のフィルム採取ができなかった。したがって、外観評価は不可能であり、接着剤に対する接着力も測定不能であった。その結果を表6に示す。

【0062】比較例5

参考例4で得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルムDと、実施例3で使用した圧延アルミ箔とを用い、実施例3と同様にして積層体を得た。このとき、積層体の接着強度は、実施例3とほぼ同じ0.27kg/cmであったが、圧延アルミ箔を剥離する時に、フィルムが幅方向に裂けやすく、数mm幅の破れが応力の集中しやすい中央部に断続的に発生して、安定した剥離ができないので、外観不良であった。破れの無い部分の接着剤に対する接着力は1.2Kg/cmで良好な結果が得られたものの、外観不良のため実用化はできない。その結果を表6に示す。

【0063】

possible. Result is shown in Table 6.

[0060] Comparative Example 3

Laminate was acquired making use of gloss rolled copper foil of thermoplasticity liquid crystal polymer film A and the thickness 18 μ m and surface roughness 0.5 μ m which are acquired with Reference Example 1, to similar to the Working Example 4. This time, adhesion strength of laminate 0.15 Kg/cm quite was low, could exfoliate easily, but small gas bubble being verified by end, it was a poor external appearance. In addition, also adhesion strength for adhesive of film which peels off 0.4 Kg/cm quite is low, it is insufficient in utilization. Result is shown in Table 6.

[0061] Comparative Example 4

Laminate was acquired making use of electrolytic copper foil of thermoplasticity liquid crystal polymer film A and the thickness 18 μ m and surface roughness 8.0 μ m which are acquired with Reference Example 1, to similar to the Working Example 4. Because this time, adhesion strength of laminate 1.4 Kg/cm quite is high, cannot exfoliate with film entire width of copper foil, it could not recover test film. Therefore, external appearance appraisal was impossible, also adhesion strength for adhesive was unmeasurable. Result is shown in Table 6.

[0062] Comparative Example 5

Laminate was acquired making use of with thermoplasticity liquid crystal polymer film D which is acquired with Reference Example 4 and rolling aluminum foil which is used with Working Example 3, to similar to Working Example 3. This time, adhesion strength of laminate was almost same 0.27 kg/cm as the Working Example 3, but when peeling off, film tears rolling aluminum foil in lateral direction to be easy, in center which tear of several mm width is easy to concentrate stress occurring in discontinuous, because exfoliation which it stabilizes is not possible, it was a poor external appearance. As for adhesion strength for adhesive of portion which does not have the tear although satisfactory result acquired with 1.2 Kg/cm, because of the poor external appearance being, utilization is not possible. Result is shown in Table 6.

[0063]

【表 6】

[Table 6]

	熱可塑性液晶 ポリマーフィルム のSOR	金属箔の 表面粗さ (μm)	接着剤と の接着力 (Kg/cm)	外観
実施例 1	1.05	2.3	0.9	優良
実施例 2	1.03	1.8	0.8	優良
実施例 3	1.05	2.3	1.2	優良
実施例 4	1.03	1.8	1.2	優良
比較例 1	1.05	2.3	0.2	良好
比較例 2	1.50	1.8	1.2	不良
比較例 3	1.05	0.5	0.4	不良
比較例 4	1.05	6.0	測定不可	評価不可
比較例 5	1.00	2.3	1.2	不良

【0064】表 6 から明らかなように、比較例 1～5 で得られる熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、接着剤に対する接着力が低かったり、外観不良のために実用化が困難であるのに対し、本発明による実施例 1～4 は、接着剤に対する接着力が高く、外観も良好である。

[0064] As been clear from Table 6, as for thermoplasticity liquid crystal polymer film which is acquired with the Comparative Example 1 to 5, adhesion strength for adhesive is low, as for Working Example 1 to 4 due to the this invention vis-a-vis utilization being difficult because of poor external appearance, the adhesion strength for adhesive is high, external appearance satisfactory.

【0065】

【発明の効果】 以上のように、本発明によれば、熱可塑性液晶ポリマーに由来する各種の優れた特性を備え、しかも接着剤に対する高い接着力を有する熱可塑性液晶ポリマーフィルムおよびカバレイフィルムを低コストで得ることができる。

[0065]

[Effects of the Invention] Like above, according to this invention, it has various superior characteristics which derive in thermoplasticity liquid crystal polymer, it can acquire thermoplasticity liquid crystal polymer film and overlay film which possess high adhesion strength where furthermore it confronts adhesive with low cost.